

TI Heat-resistant rubber compositions

IN Maeda, Shu; Kondo, Hitoshi

PA Bridgestone Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

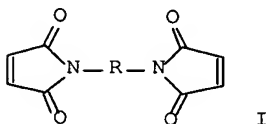
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

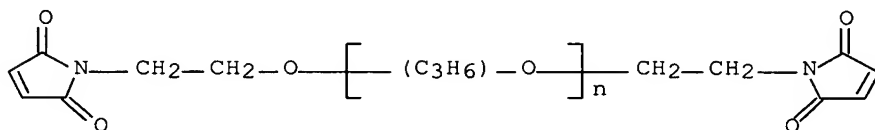
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01062338	A2	19890308	JP 1987-221131	19870902
PRAI	JP 1987-221131		19870902		
GI					



AB Title compns., useful for tires, contain natural and/or synthetic rubbers 100, S 0.2-6, bismaleimides I [R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, ether bond-contg. (un)substituted linear hydrocarbyl; n .gtoreq. 7] as vulcanization agents 0.1-10, suflenamide accelerators 0.1-5, and thiuram accelerators 0.1-5 parts. Styrene-butadiene rubber 100, HAF C black 65, arom. oil 37.5, stearic acid 1, Nocrac 6C 1, ZnO 3, N-oxydiethylene-2-benzothiazolylsulfenamide 1.0, tetramethylthiumram disulfide (II) 0.4, S 0.7, and N,N'-1,8-octamethylenebismaleimide (prepd. from maleic anhydride and 1,8-octamethylenediamine) 2.16 parts were kneaded, molded, and cured to give test pieces which showed blow out temp. 218.degree., vs. 207.degree. for controls prepd. similarly without II.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-62338

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)3月8日

C 08 L 7/00

C 08 K 5/34

CAF

KDM

A-6845-4J

C 08 L 21/00

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 ゴム組成物

② 特 願 昭62-221131

② 出 願 昭62(1987)9月2日

⑦ 発 明 者 前 田 周 東京都小平市小川東町3-5-5

⑦ 発 明 者 近 藤 均 東京都東村山市栄町3-1-27-307

⑧ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

④ 代 理 人 弁理士 有我 軍一郎

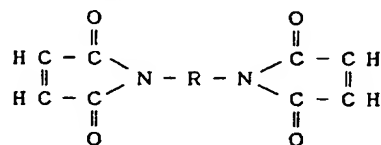
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

天然ゴムおよび/または合成ゴムからなるゴム  
100重量部に対して、加硫剤として硫黄 0.2~6  
重量部および一般式



(ここで、Rは(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、または少なくとも1  
つのエーテル結合を含有し、側鎖を有してもよい  
直鎖状炭化水素を表し、nは7以上の整数であ  
る)で表されるビスマレイミド化合物0.1~10重  
量部、加硫促進剤としてスルフェンアミド系促進  
剤0.1~5重量部とチウラム系促進剤0.1~5重  
量部を配合したことを特徴とするゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はゴム組成物に関し、詳しくは耐熱性や  
亀裂成長性などが著しく改良されたゴム組成物に  
関するものである。

## (従来の技術とその問題点)

最近、自動車の性能向上や高速道路網の発達に  
伴い、優れた運動性能を備えた空気入りタイヤの  
要求が強まっている。特に、グリップ性能はタイ  
ヤの重要な要求特性の一つであり、タイヤの運動  
性能の中で加速性能やブレーキ性能に代表される。  
したがって、これらの性能が優れたタイヤほどよ  
り高速でかつより正確に走行することができる。

従来、優れたグリップ性能を得るためには、ト  
レッドのゴム組成物にポリマーとして高スチレン  
含有率のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(ガ  
ラス転移温度の高いゴム)を選択するか、または  
オイルおよびカーボンブラックを多く配合した配  
合系を選択する必要がある、トレッドのゴム組成  
物のヒステリシスロスを大きくすることが必要で  
あった。このため、タイヤが高速で走行する場合、

このヒステリシスロスのためタイヤが発熱し、トレッドのゴム組成物が分解し、ゴム弾性を失う。そして、タイヤはグリップ性能や耐摩耗性能を著しく低下し、遂には、トレッドの一部が剥離するいわゆるブローアウト (blow-out) 故障を引き起こすといった問題点があった。

上記問題点を解決するために、本発明者の一人が特開昭61-238501号公報にて、メフェニレンビスマレイミドやヘキサメチレンビスマレイミドなどを、特定量の硫黄および加硫促進剤と併用するとブローアウト性が改良されることを提案した。しかしながら、これらのビスマレイミドは確かにブローアウト性は改良されるが、グリップ性がやや低下してしまうといった問題点があり、グリップ性と耐熱性の両立化は未だ達成されていない。

一方、空気入りタイヤは、一般にスチールコードなどの補強材で構成されているベルト層やカーカス層を備えているが、トレッドの耐熱性を改良していくと、高速走行時にタイヤの内部、特にベ

ルト層などが発熱によって破壊されてしまうといった現象がある。このため本発明者らは、前記ビスマレイミドを例えば、ベルト層のベルトコーティングゴムに配合し検討したが、確かにブローアウト性は改良されるが、耐亀裂成長性が悪化し、ベルト層のベルト端部の剥離故障を引き起こす問題点があった。

このような問題点を解決するために、本発明者らは、特願昭62-121312号公報にてエーテル結合を含有する直鎖状炭化水素または炭素数が7以上のアルキル鎖からなるブリッジを有するビスマレイミド化合物を架橋剤として使用することを提案し、効果を上げたが、まだ十分とは言えなかった。

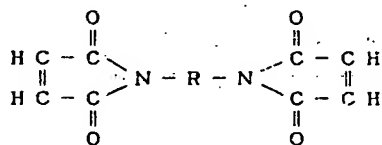
そこで本発明は、特定のビスマレイミド化合物を特定量の硫黄および加硫促進剤と併用し、さらに架橋効果を上げることにより耐熱性を大幅に向上したゴム組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検

討した結果、前記ビスマレイミド化合物を特定の加硫促進剤と併用することにより、ビスマレイミドの架橋効率が向上することを見出し本発明に到達したものである。

すなわち、本発明に係るゴム組成物は、天然ゴムおよび/または合成ゴムからなるゴム100重量部に対し、加硫剤として硫黄0.2～6重量部および一般式

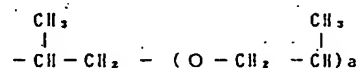


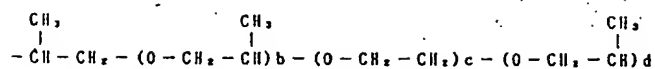
(ここで、Rは $(\text{CH}_2)_n$ 、または少なくとも1つのエーテル結合を含有し、側鎖を有してもよい直鎖状炭化水素を表し、nは7以上の整数)で表されるビスマレイミド化合物0.1～10重量部、加硫促進剤としてスルフェンアミド系促進剤0.1～5重量部とチウラム系促進剤0.1～5重量部を配合したことを特徴としている。

本発明において使用するゴムは天然ゴム、合成

ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム等であり、これらは単独であっても2種以上併用してもよい。

本発明において使用するビスマレイミドの具体例としては、Rが $(\text{CH}_2)_n$ の例として、N, N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド、N, N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド、N, N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド、N, N'-1,14-メチレンビスマレイミド、およびN, N'-1,19-ノナデカメチレンビスマレイミド、また、Rが少なくとも1つのエーテル結合を含有する直鎖状炭化水素の例として、N, N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド、N, N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド、また、Rが少なくとも1つのエーテル結合を有し、側鎖を有する直鎖状炭化水素の例として、次の一般式





(ここで、a は 2 ~ 35、b + d は 2 ~ 5、c は 8 ~ 16)

で表されるビスマレイミドなどであり、単独であっても 2 種以上を併用してもよい。このうち特に R は少なくとも 1 つのエーテル結合を有する化合物が好ましい。配合量はゴム 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部である。0.1 重量部未満では添加の効果がなく、10 重量部を超えるとほぼ増量効果は期待できず好ましくない。

本発明においては、上記ビスマレイミドに硫黄を併用して使用するが、硫黄の配合量は 0.2 ~ 6 重量部である。配合量が 0.2 重量部未満では添加の効果がなく、しかもビスマレイミドの架橋が遅延するため好ましくなく、6 重量部を超えるとグリップ性能が低下するため好ましくない。

本発明において、スルフェンアミド系促進剤とは N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (CZ)、N-tert-ブチル-2-

-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (NS)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (NOBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (DZ)、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (DIBS) 等であり、チウラム系促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド (TT)、テトラメチルチウラムモノスルフィド (TS)、テトラエチルチウラムジスルフィド (TET)、テトラブチルチウラムジスルフィド (TBT) 等である。そして、これら加硫促進剤はスルフェンアミド系促進剤とチウラム系促進剤が併用されるが、それらの配合量は各々 0.1 ~ 5 重量部であり、それらの配合量が 0.1 重量部未満では添加の効果がなく、しかもビスマレイミドの架橋が遅延するため好ましくなく、5 重量部を超えるとグリップ性能が低下するため好ましくない。

本発明のゴム組成物においては、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマトイル等の軟化

剤や加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等、通常ゴム工業で使用される配合剤を、通常の配合量で適宜配合することができる。

また、本発明のゴム組成物は、タイヤを始めとして、コンベアベルト、ホース等のゴム製品、特にスチールコードを被覆するゴム組成物として好適に使用される。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

まず、本発明に係るビスマレイミド化合物の合成例につき説明する。

#### 合成例 1 N,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミド

攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下ロートを設置した 500ml の四つ口の丸底フラスコに予め N<sub>2</sub> ガスにてフラスコ内の空気を置換した後、無水マレイン酸 50 g および N,N-ジメチルアセトアミド 130ml を入れ攪拌機を作動させて無水マレイン酸を溶解した。次にこの溶液に 1,6-ヘキサメチレンジアミン 29 g を N,N-ジメチルアセトアミド

130ml に溶解した溶液を滴下ロートから徐々に滴下した。この間、反応液の温度を 25℃ に保持するためフラスコは氷水に浸した。滴下終了後、反応温度 25℃ で 15 時間攪拌を続けた後、ステアリン酸コバルト 5.0 g を加えて昇温し、60℃ に保持して無水酢酸 102 g を滴下ロートから 30 分かけて徐々に滴下した。その後反応温度 60℃ で 2 時間攪拌を続けた。次に反応液を室温まで冷却した後充分に攪拌している 500ml の氷水中へ徐々に投入し沈澱を生成せしめ、沈澱を吸引ろ過し、さらに充分に水洗して乾燥した。得られた N,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミドの収量は 47.6 g、その収率は 69% で融点は 134 ~ 137℃ であった。

#### 合成例 2 N,N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸 50 g を 130ml の N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに 1,8-オクタメチレンジアミン 36 g を、更に N,N-ジメチルアセトアミド 150ml を加えて溶解した溶液を使用した他

は合成例1に準じてN, N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミドを得た。収量は57.1g、収率76%で融点は102~107℃であった。

合成例3 N, N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸50gを130mlのN, N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに1,10-デカメチレンジアミン43gを、更にN, N-ジメチルアセトアミド180mlを加えて溶解した溶液を使用した他は合成例1に準じてN, N'-1,10-デカメチレンビスマレイミドを得た。収量は62.0g、収率76%で、融点は97.5~106℃であった。

合成例4 N, N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸50gを130mlのN, N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンビスマレイミドの代わりに1,12-ドデカメチレンジアミン50gを、更にN, N-ジメチルアセトアミド220mlを加えて溶解した溶液を使用

分に水洗した後、減圧下、50℃でトルエンを完全に留去して目的物を得た。収量は47.7g、収率は71%で、融点は69~78℃であった。

合成例6 N, N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド

無水マレイン酸45gをN, N-ジメチルアセトアミド140mlに溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代わりに4,9-ジオキサドデカン-1,12-ジアミン40.8gを滴下した他は合成例5に準じてN, N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミドを得た。収量53.5g、収率74%で、融点は47.5~56℃であった。

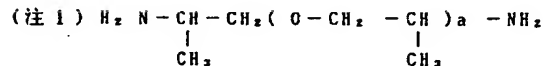
合成例7 ビスマレイミドA

無水マレイン酸45gをN, N-ジメチルアセトアミド160mlに溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代わりにJeffermin D-230(Texaco Chem. 製、注1) 45.0gを滴下した他は合成例5に準じて液状のビスマレイミドAを得た。収量51.9g、収率68%であった。

した他は合成例1に準じてN, N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミドを得た。収量は73.2g、収率84%で、融点109~112℃であった。

合成例5 N, N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド

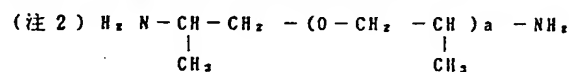
合成例1と同様にN<sub>2</sub>ガスにて置換した500mlの四つ口の丸底フラスコに無水マレイン酸45gおよびN, N-ジメチルアセトアミド140mlを入れ攪拌して無水マレイン酸を溶解した。次にフラスコを氷水浴に浸し、反応液を20℃に保持して、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン35.2gを徐々に滴下し、滴下終了後、温度20℃で1.5時間攪拌を続けた。その後ステアリン酸コバルト3g、および無水酢酸49gを加えて昇温し反応温度70℃で3時間攪拌を続けた。次いで減圧下に70℃で反応液を濃縮し30分間で110mlの副生した酢酸およびN, N-ジメチルアセトアミドを留去し、室温まで冷却した。その後反応液を2ℓの分液ロートに予め入れている水300ml中に投入し、トルエン300mlを加えて抽出操作を行い、トルエン相を充



ここでaは約2.6である。

合成例8 ビスマレイミドB

無水マレイン酸45gをN, N-ジメチルアセトアミド200mlに溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代わりにJeffermin D-400(Texaco Chem. 製、注2) 79.9gを滴下した他は合成例5に準じて液状のビスマレイミドBを得た。収量78.8g、収率73%であった。

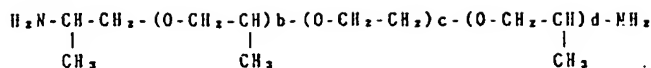


ここでaは約5.6である。

合成例9 ビスマレイミドC

無水マレイン酸45gをN, N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解した溶液に4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代わりにJeffermin ED-600(Texaco Chem. 製、注3) 174.5gを滴下した他は合成例5に準じて液状のビスマレイミドCを得た。収量144g、収率74%であった。

(注3)



ここで  $b + d$  は約 3.5、 $c$  は約 13.5 である。

次に、本発明に係るゴム組成物の実施例をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1～9、比較例 1～8

次表に示した配合内容による各種ゴム組成物を通常のゴム混練り方法により混練した後、成形し、加硫した。加硫後のゴム組成物からそれぞれ試料を採取し、試料のブローアウト性を評価して結果を次表に示した。

なお、評価方法は以下の通りである。

#### ブローアウト性

評価は、前述の試料について、グッドリッチ式フレクソメーターを用い、ASTM D-623-58の方法Aに準拠して行った。試料がブローアウトした時のブローアウト温度を測定し、比較した。

配 合 内 容	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6	比較例 7	比較例 8
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラックHAF	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
アロマオイル	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ノクラック6C <sup>※</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
“ DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0.4
“ NOBS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0.6	0	0	0
“ NS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9	0	0.9	0	0	0
“ DZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	0	0	0	0
“ TT	0	0	0	0	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0.4	0.8	0	0.6
“ TS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0	0	0.8	0
硫 黄	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
N,N'-1,8- オクタメチレンビスマレイミド	2.16	0	0	0	0	2.16	0	0	0	0	2.16	0	0	0	2.16	2.16	2.16
N,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド	0	2.37	0	0	0	0	2.37	0	0	0	0	2.37	0	0	0	0	0
N,N'-4,9- ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド	0	0	2.61	0	0	0	0	2.61	0	0	0	0	2.61	0	0	0	0
ビスマレイミドA	0	0	0	3.13	0	0	0	0	3.13	0	0	0	0	3.13	0	0	0
ビスマレイミドB	0	0	0	0	5.95	0	0	0	0	5.95	0	0	0	0	0	0	0
ブローアウト温度 (℃)	205	208	215	213	215	218	220	227	220	225	218	222	225	225	207	207	208

評価結果は前表に示すように、実施例1～9は比較例1～8に比較して、ブローアウト温度が大幅に上昇し、耐熱性が大幅に向上した。

なお、比較例1～5および比較例6～8はそれぞれ特定量の特定の加硫促進剤の併用が必要であることを示す。

(効果)

以上説明したように、本発明によれば、特定のビスマレイミド化合物を特定量の硫黄および加硫促進剤と併用することにより、架橋効果を大幅に上昇でき、ゴム組成物の耐熱性を大幅に向上できる。

代理人 弁理士 有 我 軍 一 郎